



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3343936号

(P 3 3 4 3 9 3 6)

(45) 発行日 平成14年11月11日 (2002. 11. 11)

(24) 登録日 平成14年 8 月30日 (2002. 8. 30)

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

C01B 25/30

C01B 25/30

2

17/22

17/22

C03C 3/32

C03C 3/32

4/14

4/14

H01B 1/06

H01B 1/06

A

請求項の数 3 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平4-118690

(22) 出願日

平成 4 年 5 月12日 (1992. 5. 12)

(65) 公開番号

特開平5-310418

(43) 公開日

平成 5 年11月22日 (1993. 11. 22)

審査請求日

平成10年 3 月10日 (1998. 3. 10)

(73) 特許権者 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者

青谷 登

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電
器産業株式会社内

(72) 発明者

近藤 繁雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電
器産業株式会社内

(72) 発明者

高田 和典

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電
器産業株式会社内

(74) 代理人

100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外 2 名)

審査官

平塚 政宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質並びにその合成法

1

2

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 $aLi_xPO_4 \cdot bLi_xS \cdot cX$ ($a+b+c=1$, X は SiS_2 , GeS_2 , P_2S_5 , B_2S_3 , のうち少なくとも一種の硫化物) で表され、組成比 a , b , c , が $a < 0.3$ かつ $b > 0.3$ かつ $c > 0.2$ をみたすことを特徴とする非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質。

【請求項 2】 組成比 a , b , c , が $a \leq 0.1$ かつ $b \geq 0.5$ かつ $c \geq 0.3$ をみたすことを特徴とする請求項 1 記載の非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質。

【請求項 3】 Li_xPO_4 と Li_xS と X (X は SiS_2 , GeS_2 , P_2S_5 , B_2S_3 , のうち少なくとも一種の硫化物) の混合物を溶融し、その後急冷することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質の合成法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、全固体電池、コンデンサ、固体エレクトロクロミック表示素子等の固体電気化学素子の電解質として利用されるリチウムイオン伝導性固体電解質に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、リチウムイオン伝導性固体電解質を用いたリチウム電池の全固体化に関する研究が盛んに行われている。

【0003】 この様なリチウムイオン伝導性固体電解質の一つとして $Li_xS \cdot X$ (X は SiS_2 , GeS_2 , P_2S_5 , B_2S_3 , のうち少なくとも一種の硫化物) 系硫化物ガラスが存在する。

【0004】 $Li_xS \cdot X$ 系硫化物ガラスは、 X が Si

S_2 の $Li_2S \cdot SiS_2$ 系において最も高い伝導率の値を有し、その値は、 $5 \times 10^{-4} S/cm$ 程度である。

【0005】また、さらに高いイオン伝導性を得るために、これら硫化物ガラスにヨウ化リチウム (LiI) あるいはリン酸リチウム (Li_2PO_4) を添加した擬3成分系ガラスの提案が行われている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】これら各種の固体電解質の提案は、そのイオン伝導性を向上させることを目的としている。伝導率は可動イオンの濃度と移動度の積に比例するため、固体電解質の伝導率を向上させるためには可動イオンの濃度を上げることが必要となる。例えば $Li_2S \cdot X$ (X は SiS_2 , GeS_2 , P_2S_5 , B_2S_3 のうち少なくとも一種の硫化物) 2成分系ガラスでは Li_2S 成分を増やすことにより伝導率が向上する。

【0007】しかしながら、これらの系でのガラス化領域は限られており、 Li_2S の組成比を大きくするとガラス形成が不可能となり逆に伝導率が低下する結果となる。

【0008】本発明は、以上の課題を解決し、より高いリチウムイオン伝導性を有する固体電解質とその合成法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質は、一般式 $aLi_2PO_4 \cdot bLi_2S \cdot cX$ ($a+b+c=1$, X は SiS_2 , GeS_2 , P_2S_5 , B_2S_3 のうち少なくとも一種の硫化物) で表され、組成比 a , b , c が $a < 0.3$ かつ $b > 0.3$ かつ $c > 0.2$ をみたすことを特徴とする。

【0010】尚、前記一般式 $aLi_2PO_4 \cdot bLi_2S \cdot cX$ ($a+b+c=1$, X は SiS_2 , GeS_2 , P_2S_5 , B_2S_3 のうち少なくとも一種の硫化物) で表される非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質は、組成比 a , b , c が $a \leq 0.1$ かつ $b \geq 0.5$ かつ $c \geq 0.3$ をみたす領域を用いることが好ましい。

【0011】また、前記非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質は、 Li_2PO_4 と Li_2S と X (X は SiS_2 , GeS_2 , P_2S_5 , B_2S_3 のうち少なくとも一種の硫化物) の混合物を熔融し、その後急冷することにより合成するのが好ましい。

【0012】

【作用】 $Li_2S \cdot X$ (X は SiS_2 , GeS_2 , P_2S_5 , B_2S_3 のうち少なくとも一種の硫化物) 擬2成分系ガラスに第3成分として Li_2PO_4 を加えることで、可動イオンであるリチウムイオンの濃度が大きくなることとなり、伝導率が向上する。またさらに、 Li_2PO_4 の成分である PO_4^{3-} はガラスネットワーク形成能を有することから、2成分系ではガラス化が不可能であった Li_2S 成分が多い組成領域でもガラス化が可能とな

る。

【0013】一般式 $aLi_2PO_4 \cdot bLi_2S \cdot cX$ ($a+b+c=1$, X は SiS_2 , GeS_2 , P_2S_5 , B_2S_3 のうち少なくとも一種の硫化物) を主成分とするリチウムイオン伝導性固体電解質では、組成比 a , b , c が $a < 0.3$ かつ $b > 0.3$ かつ $c > 0.2$ をみたす組成領域でガラス化が可能となり、高いイオン伝導性を示す非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質を得ることができる。

【0014】さらにこの組成領域の中でも、組成比 a , b , c が $a \leq 0.1$ かつ $b \geq 0.5$ かつ $c \geq 0.3$ をみたす組成領域で可動イオンの濃度が高いものとなり、伝導率が極大を示すことから、特に好ましく用いられる。

【0015】 $aLi_2PO_4 \cdot bLi_2S \cdot cX$ ($a+b+c=1$) を主成分とする化合物において、 X が SiS_2 であるときガラス化が容易にできることから、 X として SiS_2 が特に好ましく用いられる。

【0016】また、擬3成分系硫化物ガラスを作製するには、一般に擬2成分系ガラスを母材として作製し、これに第3成分を混合、熔融し、ガラスを作製するといった2段階のプロセスをとる方法が一般的であるが、 $Li_2PO_4 \cdot Li_2S \cdot X$ (X は SiS_2 , GeS_2 , P_2S_5 , B_2S_3 のうち少なくとも一種の硫化物) 擬3成分系ガラスを作製するには、 PO_4^{3-} がガラスネットワーク形成に寄与するために、このような2段階のプロセスをとる必要はなく、材料を一度に混合し、熔融した後、急冷することで合成の際の工数を簡略化することができる。

【0017】

【実施例】以下、本発明を具体的実施例により詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

【0018】(実施例1) 本発明による非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質の内、 $Li_2PO_4 \cdot Li_2S \cdot SiS_2$ で表される非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質を以下の方法で合成した。

【0019】母材として $Li_2S \cdot SiS_2$ 系硫化物ガラスを合成し、これに Li_2PO_4 を添加して、 $aLi_2PO_4 \cdot bLi_2S \cdot cSiS_2$ ($a+b+c=1$) を合成した。

【0020】先ず、 $Li_2S \cdot SiS_2$ 系硫化物ガラスの合成法を示すと、硫化リチウム (Li_2S) と硫化珪素 (SiS_2) を所定の組成となるように混合した材料粉末をガラス状カーボン坩堝にいれ、これを、アルゴン気流中 $950^\circ C$ で1.5時間熔融し反応させた後、液体窒素中に投入して急冷し、 $Li_2S \cdot SiS_2$ を合成し母材とした。

【0021】次に、これらの母材を粉砕し、これにリン酸リチウム (Li_2PO_4) を $aLi_2PO_4 \cdot bLi_2S \cdot cSiS_2$ ($a+b+c=1$) の所定の組成とな

るように加えて混合し、得られた材料粉末をガラス状カーボン坩堝にいれ、これを、アルゴン気流中 950°C で 1.5 時間熔融し反応させた後、液体窒素中に投入して急冷し、 $a\text{Li}_2\text{PO}_4 \cdot b\text{Li}_2\text{S} \cdot c\text{SiS}_2$ 、 $(a+b+c=1)$ リチウムイオン伝導性固体電解質を合成した。

【0022】合成の結果、生成物がガラス化する組成領域とガラス化しない組成領域がみられた。ガラス化範囲は図 1 に示すように、 $a < 0.3$ 、 $b > 0.3$ 、 $c > 0.2$ の範囲であり、 $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{SiS}_2$ 擬 2 成分系ではガラス化しない組成、例えば $0.65\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.35\text{SiS}_2$ に対し、リン酸リチウムを加えて $0.05\text{Li}_2\text{PO}_4 \cdot (0.65\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.35\text{SiS}_2)$ とすることによりガラス化が可能であることがわかった。

【0023】以上のようにして合成した固体電解質のイオン伝導率を、交流インピーダンス法により測定した。

【0024】測定の結果、 $a \leq 0.1$ 、 $b \geq 0.5$ 、 $c \geq 0.3$ の組成領域で特に高い伝導率を示し、 $2 \times 10^{-4} \sim 7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。伝導率が最大となる組成は、 $0.03\text{Li}_2\text{PO}_4 \cdot 0.63\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.34\text{SiS}_2$ であった。

【0025】以上のように、本発明によると、 $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{SiS}_2$ 擬 2 成分系ではガラス化しなかった組成もリン酸リチウムを加えることによりガラス化が可能となり、また、よりイオン伝導率の大きな固体電解質とすることができる。

【0026】(実施例 2) 本発明による非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質の内、 $\text{Li}_2\text{PO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ で表される非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質を、 SiS_2 にかえて GeS_2 を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で合成した。

【0027】合成の結果、生成物がガラス化する組成領域とガラス化しない組成領域が見られた。ガラス化範囲は図 2 で示すように、 $a < 0.3$ 、 $b > 0.3$ 、 $c > 0.2$ の範囲であり、 $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ 擬 2 成分系ではガラス化しない組成、例えば $0.65\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.35\text{GeS}_2$ に対し、リン酸リチウムを加えて $0.05\text{Li}_2\text{PO}_4 \cdot (0.65\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.35\text{GeS}_2)$ とすることによりガラス化が可能であることがわかった。

【0028】以上のようにして合成した固体電解質のイオン伝導率を、交流インピーダンス法により測定した。

【0029】測定の結果、 $a \leq 0.1$ かつ $b \geq 0.5$ かつ $c \geq 0.3$ の組成領域で特に高い伝導率を示し、 $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ となった。伝導率が最大となる組成は、 $0.03\text{Li}_2\text{PO}_4 \cdot 0.63\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.34\text{GeS}_2$ であった。

【0030】以上のように、本発明によると、 $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ 擬 2 成分系ではガラス化しなかった組成もリ

ン酸リチウムを加えることによりガラス化が可能となり、また、よりイオン伝導率の大きな固体電解質とすることができる。

【0031】(実施例 3) 本発明による非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質の内、 $\text{Li}_2\text{PO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$ で表される非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質を、 SiS_2 にかえて P_2S_5 を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で合成した。

【0032】合成の結果、生成物がガラス化する組成領域とガラス化しない組成領域が見られた。ガラス化範囲は図 3 で示すように、 $a < 0.3$ 、 $b > 0.3$ 、 $c > 0.2$ の範囲であり、 $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$ 擬 2 成分系ではガラス化しない組成、例えば $0.65\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.35\text{P}_2\text{S}_5$ に対し、リン酸リチウムを加えて $0.05\text{Li}_2\text{PO}_4 \cdot (0.65\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.35\text{P}_2\text{S}_5)$ とすることによりガラス化が可能であることがわかった。

【0033】以上のようにして合成した固体電解質のイオン伝導率を、交流インピーダンス法により測定した。

【0034】測定の結果、 $a \leq 0.1$ 、 $b \geq 0.5$ 、 $c \geq 0.3$ の組成領域で特に高い伝導率を示し、 $2 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ となった。伝導率が最大となる組成は、 $0.03\text{Li}_2\text{PO}_4 \cdot 0.65\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.32\text{P}_2\text{S}_5$ であった。

【0035】以上のように、本発明によると、 $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$ 擬 2 成分系ではガラス化しなかった組成もリン酸リチウムを加えることによりガラス化が可能となり、また、よりイオン伝導率の大きな固体電解質とすることができる。

【0036】(実施例 4) 本発明による非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質の内、 $\text{Li}_2\text{PO}_4 \cdot \text{Li}_2\text{S} \cdot \text{B}_2\text{S}_3$ で表される非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質を、 SiS_2 にかえて B_2S_3 を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で合成した。

【0037】合成の結果、生成物がガラス化する組成領域とガラス化しない組成領域が見られた。ガラス化範囲は図 4 で示すように、 $a < 0.3$ 、 $b > 0.3$ 、 $c > 0.2$ の範囲であり、 $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{B}_2\text{S}_3$ 擬 2 成分系ではガラス化しない組成、例えば $0.65\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.35\text{B}_2\text{S}_3$ に対し、リン酸リチウムを加えて $0.05\text{Li}_2\text{PO}_4 \cdot (0.65\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.35\text{B}_2\text{S}_3)$ とすることによりガラス化が可能であることがわかった。

【0038】以上のようにして合成した固体電解質のイオン伝導率を、交流インピーダンス法により測定した。

【0039】測定の結果、 $a \leq 0.1$ 、 $b \geq 0.5$ 、 $c \geq 0.3$ の組成領域で特に高い伝導率を示し、 $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ となった。伝導率が最大となる組成は、 $0.03\text{Li}_2\text{PO}_4 \cdot 0.53\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.44\text{B}_2\text{S}_3$ であった。

【0040】以上のように、本発明によると、 $Li_2S \cdot B_2S_3$ 、擬2成分系ではガラス化しなかった組成もリン酸リチウムを加えることによりガラス化が可能となり、また、よりイオン伝導率の大きな固体電解質とすることができる。

【0041】（実施例5）本発明による非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質の内、 $Li_2PO_4 \cdot Li_2S \cdot SiS_2$ で表される非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質を以下の方法で合成した。

【0042】所定の組成となるように、リン酸リチウム（ Li_2PO_4 ）と硫化リチウム（ Li_2S ）と硫化珪素（ SiS_2 ）を混合した材料粉末をガラス状カーボン坩堝にいれ、これを、アルゴン気流中 $950^\circ C$ で1.5時間溶融し反応させた後、液体窒素中に投入して急冷し、 $aLi_2PO_4 \cdot bLi_2S \cdot cSiS_2$ （ $a+b+c=1$ ）リチウムイオン伝導性固体電解質を合成した。

【0043】合成の結果、ガラス化領域や伝導率の特性は、実施例1で示した場合とほぼ同様となった。

【0044】以上のように、本発明によると、母材の合成工程を経ることなしに、高いイオン伝導率を示すリチウムイオン伝導性固体電解質を得ることができる。

【0045】（実施例6）本発明による非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質の内、 $Li_2PO_4 \cdot Li_2S \cdot GeS_2$ で表される非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質を、 SiS_2 にかえて GeS_2 を用いた以外は実施例5と同様の方法で合成した。

【0046】合成の結果、ガラス化領域や伝導率の特性は、実施例2で示した場合とほぼ同様となった。

【0047】以上のように、本発明によると、母材の合成工程を経ることなしに、高いイオン伝導率を示すリチウムイオン伝導性固体電解質を得ることができる。

【0048】（実施例7）本発明による非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質の内、 $Li_2PO_4 \cdot Li_2S \cdot P_2S_5$ で表される非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質を SiS_2 にかえて P_2S_5 を用いた以外は実施例5と同様の方法で合成した。

【0049】合成の結果、ガラス化領域や伝導率の特性は、実施例3で示した場合とほぼ同様となった。

【0050】以上のように、本発明によると、母材の合成工程を経ることなしに、高いイオン伝導率を示すリチウムイオン伝導性固体電解質を得ることができる。

【0051】（実施例8）本発明による非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質の内、 $Li_2PO_4 \cdot Li_2S \cdot B_2S_3$ で表される非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質を、 SiS_2 にかえて B_2S_3 を用いた以外は実施例5と同様の方法で合成した。

【0052】合成の結果、ガラス化領域や伝導率の特性は、実施例4で示した場合とほぼ同様となった。

【0053】以上のように、本発明によると、母材の合成工程を経ることなしに、高いイオン伝導率を示すリチウムイオン伝導性固体電解質を得ることができる。

【0054】尚、本発明の実施例においては、一般式 $Li_2PO_4 \cdot Li_2S \cdot X$ で表される固体電解質として、 X が SiS_2 、 GeS_2 、 P_2S_5 、 B_2S_3 であるものについて説明を行ったが、 X として SiS_2 と GeS_2 の混合物など、 SiS_2 、 GeS_2 、 P_2S_5 、 B_2S_3 から選ばれる複数の硫化物の混合物を用いても同様の結果が得られることはいうまでもなく、本発明は $Li_2PO_4 \cdot Li_2S \cdot X$ における X として単一の硫化物に限定されるものではない。

【0055】

【発明の効果】一般式 $aLi_2PO_4 \cdot bLi_2S \cdot cX$ （ $a+b+c=1$ 、 X は SiS_2 、 GeS_2 、 P_2S_5 、 B_2S_3 のうち少なくとも一種の硫化物）で表されるリチウムイオン伝導性固体電解質において、その組成比 a 、 b 、 c を $a < 0.3$ 、 $b > 0.3$ 、 $c > 0.2$ とすることで、高いイオン伝導性を示す非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質を得ることができる。

【0056】また、組成比 a 、 b 、 c を $a \leq 0.1$ 、 $b \geq 0.5$ 、 $c \geq 0.3$ とすることで、特に高いイオン伝導性を示す非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質を得ることができる。

【0057】また、 Li_2PO_4 と Li_2S と X （ X は SiS_2 、 GeS_2 、 P_2S_5 、 B_2S_3 のうち少なくとも一種の硫化物）の混合物を溶融し、その後急冷することで、母材の合成工程を経ることなしに高いイオン伝導性を示す前記非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質を得ることができる。

【0058】また、特に、前記一般式 $aLi_2PO_4 \cdot bLi_2S \cdot cX$ （ $a+b+c=1$ ）で表される化合物において、 X として SiS_2 を用いることで、高いイオン伝導性を示す非晶質リチウムイオン伝導性固体電解質を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

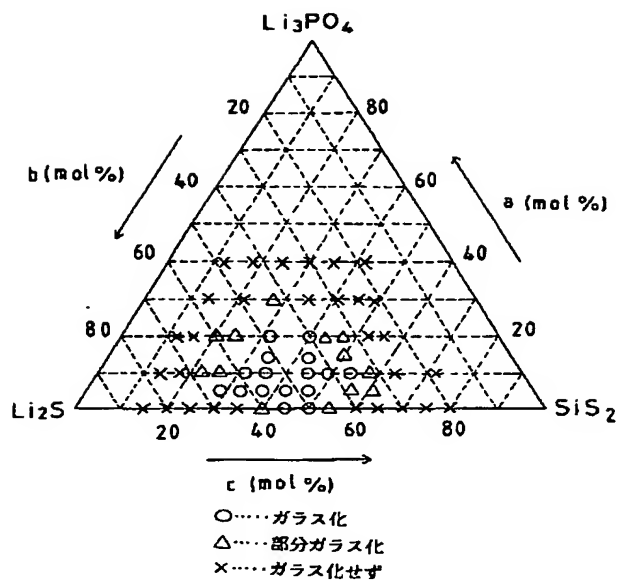
【図1】 $aLi_2PO_4 \cdot bLi_2S \cdot cSiS_2$ 、擬3成分系のガラス化領域を示す三成分組成図

【図2】 $aLi_2PO_4 \cdot bLi_2S \cdot cGeS_2$ 、擬3成分系のガラス化領域を示す三成分組成図

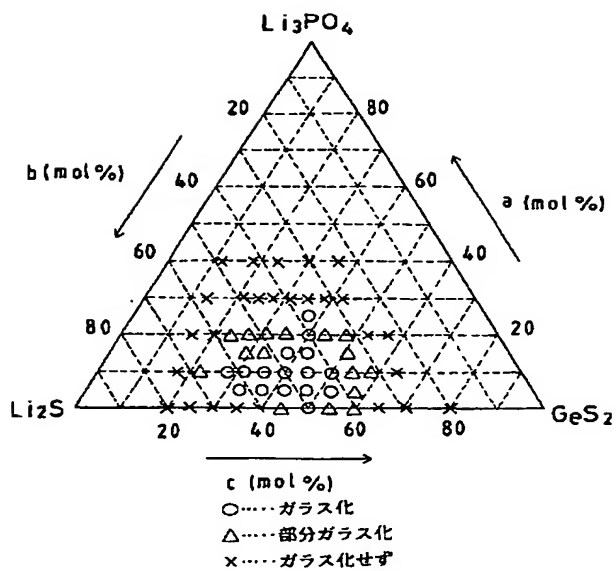
【図3】 $aLi_2PO_4 \cdot bLi_2S \cdot cP_2S_5$ 、擬3成分系のガラス化領域を示す三成分組成図

【図4】 $aLi_2PO_4 \cdot bLi_2S \cdot cB_2S_3$ 、擬3成分系のガラス化領域を示す三成分組成図

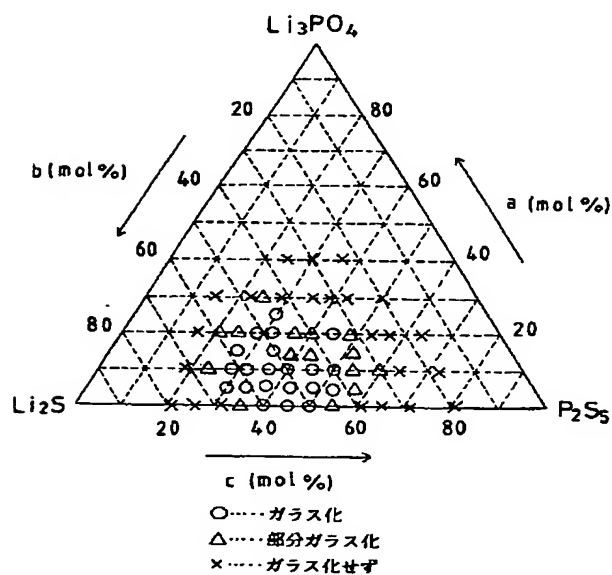
【図1】



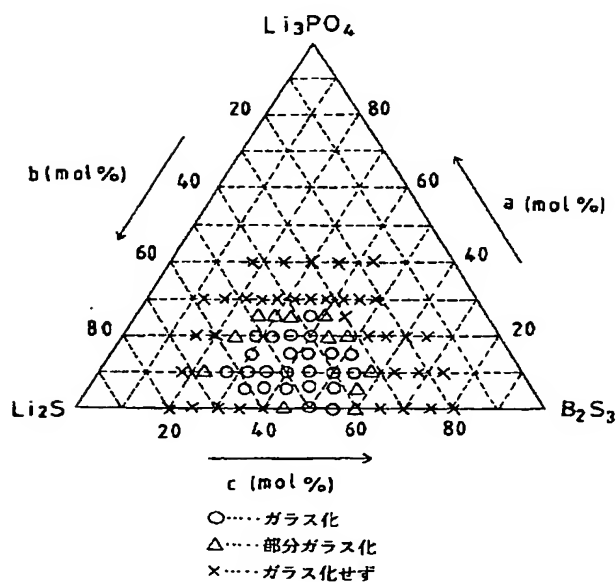
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

H01M 6/18
10/36

F1

H01M 6/18
10/36Z
A

(56) 参考文献

特開 平4-231346 (J P, A)
特開 平4-202024 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C01D 15/00

C01B 25/30

C01B 17/22

C03C 3/32

C03C 4/14

H01B 1/06

H01M 6/18

H01M 10/36



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05310418 A**(43) Date of publication of application: **22.11.93**

(51) Int. Cl.

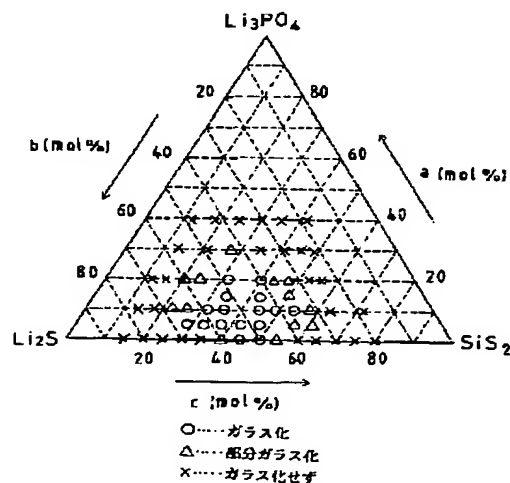
C01D 15/00**C01B 17/22****C01B 25/30****H01B 1/06****H01M 6/18****H01M 10/36**(21) Application number: **04118690**(22) Date of filing: **12.05.92**(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**(72) Inventor: **AOTANI NOBORU
KONDO SHIGEO
TAKADA KAZUNORI****(54) AMORPHOUS LITHIUM ION CONDUCTIVE SOLID ELECTROLYTE AND ITS SYNTHESIS**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a solid electrolyte having high lithium ion conductivity by enhancing the concentration of movable ions and simultaneously vitrifying the solid electrolyte for increasing the ion conductivity of the solid electrolyte.

CONSTITUTION: In amorphous lithium ion conductive solid electrolyte represented by the general formula $a\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot b\text{Li}_2\text{S}_2 \cdot c\text{X}$ ($a+b+c=1$; X is at least one sulfide selected from SiS_2 , GeS_2 , P_2S_5 and B_2S_3), the solid electrolyte having a composition range of $a < 0.3$, $b > 0.3$ and $c > 0.2$ is employed.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox